Über Dibromhydrochinon.

Von **Rudolf Benedikt.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. April 1880.)

In der vorstehenden Mittheilung über Bromoxylderivate des Benzols ist gezeigt worden, dass überschüssiges Brom in ganz verschiedener Weise auf Phenole einwirkt, je nachdem sie in Wasser oder in einer anderen Flüssigkeit, wie Eisessig, Äther, Schwefelkohlenstoff etc. gelöst sind. Dasselbe gilt auch für das Hydrochinon.

Eine wässerige Hydrochinonlösung gibt, wie bekannt, mit Bromwasser zuerst einen Niederschlag von Chinhydronkrystallen, welche bei weiterem Zusatz des Reagens in Chinon übergehen.

Hingegen lässt sich in Eisessig gelöstes Hydrochinon sehr leicht in ein Substitutionsproduct und zwar in Dibromhydrochinon überführen.

In die heisse Lösung von 1 Theil Hydrochinon in 10 Theilen Eisessig lässt man tropfenweise 3 Theile, mit dem doppelten Volum Eisessig gemischtes Brom einfliessen. Dadurch entsteht heftiges Aufkochen, es treten reichliche Bromwasserstoffdämpfe auf. Beim Erkalten scheidet sich nichts aus, desshalb muss die Flüssigkeit zur Gewinnung des Bromproductes zur Trockene verdampft werden. Die den Rückstand bildenden, braun gefärbten Krusten werden erst aus verdünntem Weingeist, sodann zur vollständigen Entfärbung mehrmals aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

So dargestellt, bildet das Dibromhydrochinon lange, häufig gebogene Nadeln. Aus Benzol ist es in Körnern erhältlich. Es schmilzt bei 186°.

Die Brombestimmung ergab:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6Br_2H_4O_2$
Br.	60·46	59·98	59.70

Dieses Dibromhydrochinon ist offenbar identisch mit jenem, welches Wichelhaus[1] durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Chinon in geringer Menge neben Monobromhydrochinon erhielt, und für welches er ebenfalls den Schmelzpunkt 185—186° findet.

Behandelt man eine wässerige Lösung des Dibromhydrochinons mit Bromwasser, so erhält man einen gelben Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in gelbe Körner oder goldglänzende Blättchen umgewandelt werden kann, sublimirbar ist, bei 188° schmilzt und durch die Brombestimmung als Dibromchinon erkannt wurde.

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_2H_2O_2$
Br.	..60·59	60·15

Bromanil $C_6Br_4O_2$ gibt mit verdünnter Kalilauge $C_6Br_2O_2(OH)_2$ Bromanilsäure, es schien daher nicht unmöglich, dass Dibromchinon $C_6Br_2H_2O_2$ bei gleicher Behandlung in $C_6H_2O_2(OH)_2$, Dioxychinon, übergehen könnte, aus welcher Verbindung sodann vielleicht durch Reduction ein Tetraoxybenzol zu erhalten wäre.

Leider verläuft die Reaction mit verdünnter Kalilauge in ganz anderer Weise. Mit etwas Alkohol angerührtes Dibromchinon löst sich darin zu einer rothen Flüssigkeit auf. Es bildet sich, selbst bei längerem Stehen, keine Ausscheidung. Säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus, so erhält man nach dem Abtreiben des letzteren einen krystallinischen Rückstand, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol und nachher aus Wasser gereinigt, den Schmelzpunkt (186°) und Bromgehalt (gefunden 59·89, berechnet 59·70) des Dibromhydrochinons zeigt.

Es verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der Gleichung:

$$\underbrace{3C_6Br_2H_2O_2}_{\text{Dibromchinon}}+2H_2O=\underbrace{2C_6Br_2H_2(OH)_2}_{\text{Dibromhydrochinon}}+\underbrace{C_6Br_2O_2(OH)_2}_{\text{Bromanilsäure}}$$

Die Bromanilsäure, welche wie die Gleichung lehrt, in weit geringerer Menge entsteht als das Dibromhydrochinon, konnte

[1] Berl. Ber. XII. 1500.

nicht isolirt werden, die tiefrothe Färbung der kalischen Lösung des Dibromchinons deutet aber auf ihre Gegenwart.

In gleicher Weise lässt sich die von Carius[1] beobachtete Zerlegung des Dichlorchinons mit Kalilauge deuten. Er erhielt Dichlorhydrochinon und „feine, rothe Prismen eines Kalisalzes, dessen weinrothe Lösung durch Salzsäure rothe Prismen einer nicht näher untersuchten Säure ausscheidet“.

Beim Vermischen von Dibromchinon in alkoholischer Lösung mit concentrirter Hydrochinonlösung scheidet sich sofort bromfreies Chinhydron ab. Dies stimmt mit Wichelhaus'[2] Angaben über das Verhalten von Chlor- und Bromsubstitutionsproducten des Chinons und Hydrochinons gegen Hydrochinon und Chinon überein. Bei weitem nicht so glatt verläuft die Einwirkung von Chinon auf Dibromhydrochinon, man erhält einen braunen, unkrystallisirbaren, von Chinhydron verschiedenen Niederschlag.

Bei der Bereitung des Dibromhydrochinons kann man statt der Essigsäure nicht etwa concentrirte Salzsäure als Lösungsmittel des Hydrochinons benützen. Man erhält dann Substitutionsproducte des Chinons, welche zugleich Brom und Chlor enthalten.

Offenbar wird durch die Einwirkung des Broms zuerst Chinon gebildet, welches sich dann, wie bekannt, durch Addition von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in Monochlor- oder Monobromhydrochinon verwandelt. Diese Körper werden weiter durch das im Überschusse zugesetzte Brom zu den entsprechenden Chinonen oxydirt, welche wieder die Fähigkeit besitzen, Halogenwasserstoff zu addiren u. s. w., bis sämmtliche Wasserstoffatome substituirt sind.

Ein Gemenge von Brom und Bromwasserstoffsäure würde Bromanil geben, im vorliegenden Falle konnten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei verschiedenen Operationen hauptsächlich zwei Producte isolirt werden: Trichlormonobromchinon und Dichlordibromchinon.[3]

---

[1] Neues Handwörterbuch der Chemie. II. 562.

[2] L. c.

[3] Ein Dichlordibromchinon ist bereits von A. Krause (Berl. Ber. XII. 47) aus Paraphenylendiamin erhalten worden.

Beide sind dem Bromanil in allen seinen Eigenschaften sehr ähnlich.

Zur Bestimmung des Chlors neben Brom wurde mit Ätzkalk geglüht, unter den gebräuchlichen Vorsichtsmassregeln gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Der Niederschlag wurde gesammelt, geschmolzen und gewogen und sodann behufs Ersetzung des Bromes durch Chlor im Chlorstrome erhitzt und wieder gewogen.

Aus den gefundenen Daten berechneten sich folgende Zahlen:

Trichlormonobromchinon.

	Gefunden	Berechnet für $C_6BrCl_3O_2$
C	24·23	24·79
Br	27·93	27·54
Cl	36·02	36·66
O	—	11·01

Dichlordibromchinon.

	Gefunden	Berechnet
C	20·69	21·49
Br	48·21	47·76
Cl	21·02	21·19
O	—	9·55

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass L. Prunier[1] in seiner Arbeit über den Quercit einige Körper beschreibt, welche er für Bromderivate des Hydrochinons und Chinons hält. Der niedrige Schmelzpunkt dieser Verbindungen (die als $C_6H_2Br_2O_2$ bezeichnete schmilzt bei 88°, eine andere von der Formel $C_6Br_3HO_2$ bei 118°) lässt jedoch Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung entstehen und macht eine Revision der sonst so werthvollen Arbeit in dieser Richtung wünschenswerth.

[1] Ann. de Chim. et de Phys. 15. 1.